

Soft, monodisperse, spherical polymer beads, used e.g. for coating, film spacer, catalyst carrier, standard substance or as starting material for chromatographic resin or ion exchanger, are produced by seed-feed process

Publication number: DE10061544
Publication date: 2002-06-13
Inventor: KARLOU-EYRISCH KAMELIA (DE); PODSZUN WOLFGANG (DE)
Applicant: BAYER AG (DE)
Classification:
- International: **B01J20/26; B01J20/281; B01J39/20; B01J41/14; C08F265/06; B01J20/22; B01J20/281; B01J39/00; B01J41/00; C08F265/00;**
(IPC1-7): B01D15/08; C08F220/18; C08J3/05; C08J5/20; C09D5/02
- European: B01J20/26; B01J20/281; B01J39/20; B01J41/14; C08F265/06; G01N30/48
Application number: DE20001061544 20001211
Priority number(s): DE20001061544 20001211

Report a data error here

Abstract of DE10061544

In the production of soft, monodisperse, spherical polymer beads (I) of average particle size 2-100 microns m by the seed-feed process, a monodisperse, spherical copolymer seed of particle size 1-20 microns m is suspended in an aqueous continuous phase, swollen by adding feed (II) and polymerized to (I) at elevated temperature. (II) contains 20-85 wt.% 4-18 carbon alkyl (meth)acrylate, 10-50 wt.% water-soluble monomer, 1-20 wt.% crosslinker, 0-25 wt.% other monomer and 0.05-5 wt.% initiator. An Independent claim is also included for soft, monodisperse, spherical polymer beads (I) produced in this way.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide



⑮ **BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 100 61 544 A 1**

⑳ Aktenzeichen: 100 61 544.9
㉔ Anmeldetag: 11. 12. 2000
㉕ Offenlegungstag: 13. 6. 2002

㉙ Int. Cl.⁷:
C 08 F 220/18
C 08 J 3/05
C 09 D 5/02
C 08 J 5/20
// B01D 15/08

DE 100 61 544 A 1

㉙ Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

㉚ Erfinder:
Karlou-Eyrisch, Kamelia, Dr.-Chem., 40235
Düsseldorf, DE; Podszun, Wolfgang, Dr.-Chem.,
51061 Köln, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ㉛ Weiche, momodisperse, kugelförmige Perlpolymerisate
- ㉜ Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von weichen monodispersen kugelförmigen Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm sowie die nach diesem Verfahren erhaltenen Perlpolymerisate selber und deren Verwendungen.

DE 100 61 544 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von weichen monodispersen kugelförmigen Polymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm sowie die nach diesem Verfahren erhaltenen Perlpolymerisate und deren Verwendungen.

[0002] Kugelförmige Polymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm werden vielfältig angewendet, z. B. als Abstandhalter für Filmmaterialien, als Träger für Katalysatoren oder biologisch aktive Substanzen, als Eichsubstanzen für Lichtstreuungsmessungen oder als Ausgangsmaterialien für Chromatographieharze und Ionenaustauscher. Im allgemeinen werden hierfür Polymerisate mit möglichst einheitlicher Teilchengröße gewünscht (im folgenden "monodispers" genannt).

[0003] Homopolymerisate, wie beispielsweise Polymethylmethacrylat, lassen sich als Perlpolymerisate mit Teilchengrößen von 0,5 bis 10 µm durch Dispersionspolymerisation erzeugen. Ein geeignetes Verfahren wird beispielsweise in EP-A 0 610 522 beschrieben. Bei der Dispersionspolymerisation wird ein Lösungsmittel eingesetzt, in dem zwar die verwendeten Monomere löslich sind, jedoch das gebildete Polymerisat unlöslich ist. Die Dispersionspolymerisation liefert in der Regel hohe Ausbeuten kugelförmiger Perlpolymerisate mit enger Teilchengrößenverteilung. Es hat sich allerdings gezeigt, dass es schwierig ist größere Teilchen, insbesondere Teilchen mit einem Durchmesser von mehr als 7,5 µm durch Dispersionspolymerisation zu erzeugen. Ein weiteres Kennzeichen der Dispersionspolymerisation ist, dass die Teilchengrößenverteilung mit steigender Teilchengröße deutlich breiter wird.

[0004] Perlpolymerisate mit einer Teilchengröße von ca. 10 bis 500 µm können andererseits durch Suspensionspolymerisation erhalten werden. Unter dem Begriff Suspensionspolymerisation wird ein Verfahren verstanden, bei dem ein Monomer oder ein monomerhaltiges Gemisch, das einen im Monomeren löslichen Initiator enthält, in einer mit dem Monomeren im wesentlichen nicht mischbaren Phase, die ein Dispergiermittel enthält, in Form von Tröpfchen, gegebenenfalls im Gemisch mit kleinen, festen Partikeln, zerteilt und durch Temperaturerhöhung unter Rühren ausgehärtet wird. Weitere Einzelheiten der Suspensionspolymerisation werden beispielsweise in H. Greens "Polymerization Processes", in: Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry, Bd. A21, 5. Aufl. (B. Elvers, S. Hawkins, G. Schulz, Hrsg.), VCH, Weinheim 1992, S. 363-373 beschrieben.

[0005] Ein Nachteil der Suspensionspolymerisation ist allerdings die breite Teilchengrößenverteilung der erzeugten Perlpolymerisate. Dieses ist insbesondere bei der Verwendung als Abstandhalter sehr nachteilig.

[0006] Für viele Anwendungen werden Perlpolymerisate mit guter Temperatur- und guter Lösemittelbeständigkeit gewünscht. Diese Eigenschaften sind beispielsweise dann von großer Bedeutung, wenn die Perlpolymerisate als Abstandhalter bei erhöhter Temperatur oder in Anwesenheit von Lösungsmitteln auf ein Substrat aufgebracht werden sollen. Übliche Polymethylmethacrylat-Perlpolymerisate oder Polystyrol-Perlpolymerisate versagen unter diesen Bedingungen.

[0007] In der EP-A 0 417 539 wird die Herstellung von temperatur- und lösungsmittelstabilen Perlpolymerisaten mit einer Teilchengröße von 0,5-10 µm, vorzugsweise 1-7 µm beschrieben, die mit Si-O-Si-Gruppen vernetzt sind.

[0008] Die Verfahren des Standes der Technik zur Herstellung monodisperser Perlpolymerisate beziehen sich jedoch allesamt auf harte Perlpolymerisate.

[0009] Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur

Herstellung von weichen, monodispersen, kugelförmigen Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm nach einem Saat-Zulauf-Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man

- A) monodisperse, kugelförmige Copolymerisate mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm als Saat in einer wässrigen kontinuierlichen Phase suspendiert,
- B) zu dieser Suspension eine Mischung aus Monomeren und Initiator (Zulauf), wobei diese Mischung in die Saat einquillt, zugibt und
- C) die gequollene Saat zu Perlpolymerisaten bei erhöhter Temperatur polymerisiert,

wobei die Mischung des Zulaufs

- a) 20-85 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit einem C₄- bis C₁₈-Alkylrest
- b) 10-50 Gew.-% wasserlösliches Monomer
- c) 1-20 Gew.-% Vernetzer
- d) 0-25 Gew.-% weiteres Monomer und
- e) 0,05-5 Gew.-% Initiator

enthält.

[0010] Zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße ($\bar{\phi}$) und der Teilchengrößenverteilung wird die Bildanalyse angewendet. Als Maß für die Breite der Teilchengrößenverteilung der erzeugten kugelförmigen Vinylcopolymerisate wird das Verhältnis aus dem 90%-Wert ($\bar{\phi}(90)$) und dem 10%-Wert ($\bar{\phi}(10)$) der Volumenverteilung gebildet. Monodisperse Teilchengrößenverteilungen in Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10) \leq 2,0$, bevorzugt $\bar{\phi}(90)/\bar{\phi}(10) \leq 1,5$.

[0011] Monodisperse kugelförmige Copolymerisate mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm, die als Saat geeignet sind, können nach bekannten Methoden des Standes der Technik beispielsweise durch Dispersionspolymerisation erzeugt werden. Dabei sind sowohl unvernetzte Copolymerisate als auch vernetzte Copolymerisate einsetzbar, sofern sie einen Quellgrad von mindestens 2,5 (gemessen bei 25°C in Ethylacetat) aufweisen. Geeignete Copolymerisate sind solche aus Methyl(meth)acrylat und C₂-bis C₁₈-Alkyl(meth)acrylaten. (Meth)acrylat im Sinne der vorliegenden Erfindung bedeutet sowohl Acrylat als auch Methacrylat, ebenso steht (Meth)acrylsäureester für Methacrylsäureester und Acrylsäureester.

[0012] Die in Verfahrensschritt A) bevorzugt einzusetzenden monodispersen, kugelförmigen Copolymerisate bestehen bevorzugt aus

- a) 97 bis 65 Gew.-%, insbesondere 95 bis 75 Gew.-% Methyl(meth)acrylat und
- b) 3 bis 35 Gew.-%, insbesondere 5 bis 25 Gew.-%, mindestens eines (Meth)acrylsäureesters mit einem C₂- bis C₁₈-Alkylrest.

[0013] (Meth)acrylsäureesters mit einem C₂- bis C₁₈-Alkylrest im Sinne der Erfindung sind die Ester der Acrylsäure und Methacrylsäure mit C₂- bis C₁₈-Alkoholen. Die Methacrylsäureester sind bevorzugt. Der Alkylrest kann durch Sauerstoffatome unterbrochen sein. Bevorzugt sind C₆- bis C₁₈-Ester von Methacrylsäure. Beispielsweise seien genannt Ethylmethacrylat, n-Propylmethacrylat, iso-Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, iso-Butylmethacrylat, n-Hexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylmethacrylat, Methoxyethylmethacrylat, Methoxybutylmethacrylat, Triethylenglycolmonomethacrylat, n-Dodecylmethacrylat, Tridecylmethacrylat oder Stearylmeta-

crylat.

[0014] Das erfindungsgemäß in Verfahrensschritt A) einzusetzende kugelförmige Copolymerisat besitzt eine mittlere Teilchengröße von 1 bis 20 µm, vorzugsweise 1 bis 12 µm, besonders bevorzugt 2 bis 10 µm.

[0015] Die im Verfahrensschritt A) einzusetzende Saat wird in einer wässrigen, kontinuierlichen Phase suspendiert, wobei das Verhältnis von Saat und Wasser weitgehend unkritisch ist. Es kann beispielsweise zwischen 1 : 1 und 1 : 100, vorzugsweise zwischen 1 : 2 und 1 : 10 liegen. Das Suspendieren kann beispielsweise mit Hilfe eines normalen Gitter- oder Blattührers erfolgen, wobei niedrige bis mittlere Scherkräfte angewendet werden.

[0016] Im Verfahrensschritt B) wird zu dem suspendierten Saat-Polymerisat ein Zulauf aus Monomer und Initiator hinzugegeben.

[0017] Der Zulauf enthält 20–85 Gew.-%, vorzugsweise 30–80 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit einem C₄- bis C₁₈-Alkylrest (a). Erfindungsgemäß bevorzugte (Meth)acrylsäureester (a) sind bereits oben bei der Charakterisierung des Saat-Copolymerisates aufgelistet.

[0018] Die Menge des wasserlöslichen Monomers (b) beträgt 10–50 Gew.-%, bevorzugt 10–30 Gew.-% bezogen auf den Zulauf. Wasserlösliche Monomere (b) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind monoethylenisch ungesättigte Verbindungen, die sich bei 20°C zu mehr als 5 Gew.-% in Wasser lösen. Als Beispiele seien genannt:

Acrylsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Methacrylsäure und ihre Alkali- und Ammoniumsalze, Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Diethylenglykolmonoacrylat, Diethylenglykolmonomethacrylat, Triethylenglykolmonoacrylat, Triethylenglykolmonomethacrylat, Tetraethylenglykolmonoacrylat, Tetraethylenglykolmonomethacrylat, Glycerinmonoacrylat, Aminoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Vinylpyrrolidon oder Vinylimidazol. Bevorzugt ist Hydroxyethylmethacrylat.

[0019] Der Vernetzer (c) wird in Mengen von 1–20 Gew.-%, bevorzugt 2–10 Gew.-% bezogen auf den Zulauf eingesetzt. Vernetzer (c) im Sinne der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen mit mindestens zwei ethylenisch ungesättigten Gruppen im Molekül, wie beispielsweise Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Ethylenglykoldiacrylat, Butandiolmethacrylat, Butandiolmethacrylat, Hexandiolmethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Tetraethylenglykoldimethacrylat, Trimethylolpropantriacrylat, Pentaerythritoltetramethacrylat oder Divinylbenzol. Bevorzugt ist Ethylenglykoldimethacrylat.

[0020] Im Sinne der vorliegenden Erfindung werden als weitere Monomere d), beispielsweise Styrol, α-Methylstyrol, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylacrylat, Vinyladipat, Methylmethacrylat, Methacrylat, Ethylacrylat, Isopropylmethacrylat, n-Propylmethacrylat oder Acrylnitril in Mengen von 0–25 Gew.-%, vorzugsweise 0–10 Gew.-% eingesetzt.

[0021] Als Initiatoren können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle üblicherweise für die Einleitung von Polymerisationen verwendbaren Substanzen eingesetzt werden. Vorzugsweise in Betracht kommen öllösliche Initiatoren. Beispielfhaft genannt seien Peroxyverbindungen, wie Dibenzoylperoxid, Dilauroylperoxid, Bis(p-chlorbenzoylperoxid), Dicyclohexylperoxidcarbonat, tert.-Butylperoxyoctat, 2,5-Bis-(2-ethylhexanoylperoxy)-2,5-dimethylhexan oder tert.-Amylperoxy-2-ethylhexan, sowie Azoverbindungen, wie 2,2'-Azobis(isobutyronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2-methylisobutyronitril), 2,2'-Azobis-[2-(2-imidazolin-2-yl)propane] oder 2,2'-Azobis(2-amidinopropane)dihydrochlorid.

[0022] Der Zulauf kann darüber hinaus gegebenenfalls Molekulargewichtregler beispielsweise Dodecylmercaptan, Butylmercaptan oder Mercaptoethanol enthalten.

[0023] Um hohe Ausbeuten zu erzielen und um eine unerwünschte Polymerisation des Zulaufs in der Wasserphase zu unterdrücken, können der Wasserphase gegebenenfalls wasserlösliche Radikalfänger zugesetzt werden. Als Radikalfänger, oftmals auch als Inhibitoren bezeichnet, kommen sowohl anorganische als auch organische Stoffe in Frage. Beispiele für anorganische Inhibitoren sind Stickstoffverbindungen wie Hydroxylamin, Hydrazin, Natriumnitrit und Kaliumnitrit. Beispiele für organische Inhibitoren sind phenolische Verbindungen wie Hydrochinon, Hydrochinonmono-methylether, Resorcin, Brenzkatechin und tert.-Butylbrenzkatechin. Auch kondensierte Phenole, wie [(3,3',3'',5,5',5''-Hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylene-2,4,6-triyl)tri-p-kresol)] sind vorteilhaft. Weitere organische Inhibitoren sind beispielsweise stickstoffhaltige Verbindungen wie Diethylhydroxylamin oder Isopropylhydroxylamin. Die Konzentration des gegebenenfalls einzusetzenden Inhibitors beträgt 5–1000 ppm, vorzugsweise 10–500 ppm, besonders bevorzugt 20–250 ppm, bezogen auf die wässrige Phase.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Saat-Zulauf-Verfahrens wird dieses in Anwesenheit eines Dispergiemittels durchgeführt. Als Dispergiemittel kommen alle üblicherweise für diesen Zweck einzusetzenden Substanzen in Betracht. Vorzugsweise genannt seien natürliche oder synthetische wasserlösliche Polymere, wie Gelatine, Stärke oder Cellulosederivate, insbesondere Celluloseester oder Celluloseether, ferner Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Polyacrylsäure, Polymethacrylsäure oder Copolymerisate aus (Meth)acrylsäure oder (Meth)acrylsäureestern, und außerdem auch mit Alkalimetallhydroxid neutralisierte Copolymerisate aus Methacrylsäure oder Methacrylsäureester.

[0025] In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird der Zulauf als wässrige Emulsion zugegeben. Die Emulsion hat vorzugsweise ein Phasenverhältnis (o : w) von 1 : 2 bis 1 : 10. Zur Herstellung der Emulsion werden ionische oder nichtionische Tenside verwendet. Beispiele für nichtionische Tenside sind die ethoxylierten Nonylphenole. Als anionische Tenside sind Alkylsulfonate und besonders die Natriumsalze von Sulfobernsteinsäureestern geeignet. N-Alkylammoniumsalze, wie beispielsweise Methyltricaprylammoniumchlorid seien als kationische Tenside genannt. Bevorzugt wird eine Kombination aus ionischem und nichtionischem Tensid, z. B. eine Mischung aus ethoxyliertem Nonylphenol und dem Natriumsalze des Sulfobernsteinsäureisooctylesters. Das Tensid, bzw. die Tensidmischung wird in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-% bezogen auf den Zulauf eingesetzt.

[0026] Die Zugabe des gegebenenfalls emulgierten Zulaufs (Schritt B) erfolgt beispielsweise bei Raumtemperatur.

[0027] Normalerweise wird der Zulauf innerhalb von einigen Stunden der suspendierten Saat zugegeben.

[0028] Es ist auch möglich ein sogenanntes "dynamisches" Saat-Zulauf-Verfahren anzuwenden. Bei dieser Verfahrensvariante erfolgt die Zugabe des Zulaufs bei einer Temperatur, bei der der zugesetzte Initiator aktiv ist, über einen längeren Zeitraum, z. B. innerhalb von 2 bis 10 Stunden.

[0029] Zur Einleitung der Polymerisation (Schritt C) wird die gequollene Saat auf eine Temperatur, bei der der angewendete Initiator aktiv ist, erwärmt. Die Temperatur liegt im allgemeinen zwischen 50 bis 100°C, vorzugsweise zwischen 75 und 85°C. Die Polymerisation dauert 0,5 h bis einige Stunden. Nach der Polymerisation kann das Saatzu-

lauf-Polymerisat aus dem Reaktionsgemisch durch Filtration oder besonders vorteilhaft durch Sedimentation mit Hilfe einer Zentrifuge oder eines Dekanters isoliert und gegebenenfalls nach ein oder mehreren Wäschen getrocknet werden.

[0029] Die Vernetzungsreaktion und der letztendlich erhaltene Vernetzungsgrad können analytisch in einfacher Weise durch die Bestimmung der Löslichkeit in einem guten Lösungsmittel, beispielsweise Tetrahydrofuran/Essigsäureethylester oder Dimethylformamid, verfolgt bzw. kontrolliert werden.

[0030] Gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren erhält man weiche, monodisperse, kugelförmige Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm. Die vorliegende Erfindung betrifft deshalb auch weiche, monodisperse, kugelförmige Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm, erhältlich mittels eines Saat-Zulauf-Verfahrens durch

- A) Suspendieren von monodispersen, kugelförmigen Copolymerisaten mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm als Saat in einer wässrigen kontinuierlichen Phase,
- B) Zugabe einer Mischung aus Monomeren und Initiator (Zulauf, wobei diese Mischung in die Saat einquillt und
- C) Polymerisation der gequollenen Saat zu Perlpolymerisaten bei erhöhter Temperatur,

wobei die Mischung des Zulaufs

- a) 20–85 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit einem C₄- bis C₁₈-Alkylrest
- b) 10–50 Gew.-% wasserlösliches Monomer
- c) 1–20 Gew.-% Vernetzer
- d) 0–25 Gew.-% weiteres Monomer und
- e) 0,05–5 Gew.-% Initiator

enthält.

[0031] Die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate sind in Lösungsmitteln, wie beispielsweise Aceton, Tetrahydrofuran, Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Methylglykoll, Acetonitril, unlöslich. Sie sind weich und elastisch. Darüberhinaus sind die erfindungsgemäßen Perlpolymerisate hydrophil und können aus wässriger Dispersion zur Beschichtung bzw. Modifikation von Oberflächen eingesetzt werden.

[0032] Die gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten weichen, monodispersen, kugelförmigen Perlpolymerisate können darüber hinaus vielseitig verwendet werden. Bevorzugt eignen sie sich als Abstandhalter für Filmmaterialien, als Träger für Katalysatoren oder biologisch aktive Substanzen, als Eichsubstanzen für Lichtstreuungsmessungen oder als Ausgangsmaterialien für Chromatographieharze und Ionenaustauscher.

Beispiel 1

Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates

1a) Herstellung einer Saat

[0033] In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 4 Liter-Reaktor werden 2517 g Methanol, 180 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) und 240 g Monomergemisch bestehend aus 210 g Methylmethacrylat und 30 g Ethylmethacrylat zu einer homogenen Lösung gemischt. Unter Stickstoff wird diese Lösung innerhalb einer Stunde bei einer Rührge-

schwindigkeit von 100 U/min auf 55°C aufgeheizt und mit 3 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) gelöst in 60 g Methylmethacrylat versetzt. Die Polymerisationsmischung wird weitere 20 Stunden bei 55°C und 100 U/min gerührt. Anschließend wird das Perlpolymerisat durch Sedimentation isoliert. Die Perlpolymerisate werden mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die Teilchengröße der erhaltenen Perlpolymerisate beträgt 4 µm.

1b) Herstellung eines Perlpolymerisates mittels Saat-Zulauf-Polymerisation

[0034] In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 4 Liter-Reaktor wird 20 g Saat aus 1a) in 880 g Wasser suspendiert. Die Saat-Suspension wird zu einer Lösung aus 5 g Walocel 400 PFV® (Methylhydroxyethylcellulose, Fa. Wolff Walsrode AG) in 2245 g Wasser zugegeben. Es werden 12 g Hydroxyethylmethacrylat, 46,2 g Ethylhexylmethacrylat, 1,8 g Ethylenglykoldimethacrylat, 0,78 g BPO (75%ig), 0,86 g Arkopal N60® (Nonylphenolpolyglykoether), 0,08 g Aerosol OT® (Natriumdioctylsulfosuccinat), 0,375 g Irganox 1330® [(3,3',3',5,5',5'-hexa-tert-butyl-a,a',a'-(mesitylene-2,4,6-triyl)tri-p-kresol)] und 500 g Wasser mit einem Rotor-Stator-Mischer emulgiert. Diese Mischung (Zulauf) wird in fünf Schritten (23,4 ml in 0,5 ml/min; 115,1 ml in 1,25 ml/min; 207,5 ml in 2,25 ml/min; 115,1 ml in 2,5 ml/min und 136,5 ml in 3 ml/min) zu der Saat-Suspension mit einer Dosierpumpe zugegeben. Die Saat wird nach 16 h Quellung 9 h lang bei 80°C ausgehärtet. Das Perlpolymerisat wird durch Sedimentation isoliert, mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet. Die Teilchengröße der erhaltenen Perlpolymerisate beträgt 6 µm.

Beispiel 2

Herstellung eines erfindungsgemäßen Perlpolymerisates

2a) Herstellung einer Saat

[0035] In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 4 Liter-Reaktor werden 2517 g Methanol, 180 g Polyvinylpyrrolidon (PVP) und 240 g Monomergemisch bestehend aus 185 g Methylmethacrylat und 40 g Ethylhexylmethacrylat zu einer homogenen Lösung gemischt. Unter Stickstoff wird diese Lösung innerhalb einer Stunde bei einer Rührgeschwindigkeit von 100 U/min auf 55°C aufgeheizt und mit 3 g 2,2'-Azobis(isobutyronitril) gelöst in 60 g Methylmethacrylat versetzt. Die Polymerisationsmischung wird weitere 20 Stunden bei 55°C und 100 U/min gerührt. Anschließend wird das Perlpolymerisat durch Sedimentation isoliert. Die Perlpolymerisate werden mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 70°C im Trockenschrank getrocknet. Die Teilchengröße der erhaltenen Perlpolymerisate beträgt 6 µm.

2b) Herstellung eines Perlpolymerisates mittels Saat-Zulauf-Polymerisation

[0036] In einem mit einem Gitterrührer ausgerüsteten 4 Liter-Reaktor wird 20 g Saat aus Beispiel 2a) in 880 g Wasser suspendiert. Die Saat-Suspension wird zu einer Lösung aus 5 g Walocel 400 PFV® (Methylhydroxyethylcellulose, Fa. Wolff Walsrode AG) in 2245 g Wasser zugegeben. Es werden 16 g Hydroxyethylmethacrylat, 61,6 g Ethylhexylmethacrylat, 2,4 g Ethylenglykoldimethacrylat, 1,04 g BPO (75%ig), 1,15 g Arkopal N 60® (Nonylphenolpolyglykoether), 0,14 g Aerosol OT® (Natriumdioctylsulfosuccinat), 0,5 g Irganox 1330® [(3,3',3',5,5',5'-hexa-tert-butyl-a,a',a'-

(mesitylene-2,4,6-triyl)tri-p-kresol] und 500 g Wasser mit einem Rotor-Stator-Mischer emulgiert. Diese Mischung (Zulauf) wird in fünf Schritten (23,4 ml in 0,5 ml/min; 115,1 ml in 1,25 ml/min; 207,5 ml in 2,25 ml/min; 115,1 ml in 2,5 ml/min und 138,5 ml in 3 ml/min) zu der Saat-Suspension mit einer Dosierpumpe zugegeben. Die Saat wird nach 16 h Quellung 9 h lang bei 80°C ausgehärtet. Das Perlpolymerisat wird durch Sedimentation isoliert, mit Methanol und Wasser gewaschen und bei 70°C getrocknet. Die Teilchengröße der erhaltenen Perlpolymerisate beträgt 10 µm.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von weichen, monodispersen, kugelförmigen Perlpolymerisaten mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm nach einem Saat-Zulauf-Verfahren **dadurch gekennzeichnet**, dass man

A) monodisperse, kugelförmige Copolymerisate mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm als Saat in einer wässrigen kontinuierlichen Phase suspendiert,

B) zu dieser Suspension eine Mischung aus Monomeren und Initiator (Zulauf), wobei diese Mischung in die Saat einquillt, zugibt und

C) die gequollene Saat zu Perlpolymerisaten bei erhöhter Temperatur polymerisiert, wobei,

die Mischung des Zulaufs

a) 20–85 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit einem C₄- bis C₁₈-Alkylrest

b) 10–50 Gew.-% wasserlösliches Monomer

c) 1–20 Gew.-% Vernetzer und

d) 0–25 Gew.-% weiteres Monomer und

e) 0,05–5 Gew.-% Initiator

enthält.

2. Verfahren zur Herstellung von weichen, monodispersen, kugelförmigen Perlpolymerisaten gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Saat einen Quotienten aus dem 90%-Wert (Ø (90)) und dem 10%-Wert (Ø (10)) der Volumenverteilung von weniger als 2,0 aufweist.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses in Gegenwart eines Molekulargewichtreglers durchgeführt wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses in Gegenwart von Inhibitoren durchgeführt wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass dieses in Anwesenheit eines Dispergiermittels durchgeführt wird.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass der Zulauf als wässrige Emulsion zugegeben wird.

7. Weiche, monodisperse, kugelförmige Perlpolymerisate mit einer mittleren Teilchengröße von 2 bis 100 µm erhältlich mittels eines Saat-Zulauf-Verfahrens durch

A) Suspendieren von monodispersen, kugelförmigen Copolymerisaten mit einer Teilchengröße von 1 bis 20 µm als Saat in einer wässrigen kontinuierlichen Phase,

B) Zugabe einer Mischung aus Monomeren und Initiator (Zulauf), wobei diese Mischung in die Saat einquillt und

C) Polymerisation der gequollenen Saat zu Perlpolymerisaten bei erhöhter Temperatur,

wobei die Mischung des Zulaufs

a) 20–85 Gew.-% (Meth)acrylsäureester mit einem C₄- bis C₁₈-Alkylrest

b) 10–50 Gew.-% wasserlösliches Monomer

c) 1–20 Gew.-% Vernetzer

d) 0–25 Gew.-% weiteres Monomer und

e) 0,05–5 Gew.-% Initiator

enthält.

8. Verwendung der Perlpolymerisate gemäß Anspruch 7 zur Beschichtung oder Modifikation von Oberflächen, als Abstandhalter für Filmmaterialien, als Träger für Katalysatoren oder biologisch aktive Substanzen, als Eichsubstanzen für Lichtstreuungsmessungen oder als Ausgangsmaterialien für Chromatographieharze und Ionenaustauscher.

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)